### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-267256

(43)公開日 平成5年(1993)10月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> H 0 1 L 21/302 C 2 3 C 16/44 C 2 3 F 4/00 H 0 1 L 21/304 21/31	識別記号 N I E 3 4 1 D C	庁内整理番号 7353-4M 7325-4K 8414-4K 8728-4M	F I 技術表示箇所 審査請求 未請求 請求項の数3(全 3 頁)
(21)出願番号 (22)出願日 (31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国	特願平5-28576 平成5年(1993) 1 P 4 2 0 2 1 5 8 1992年1月27日 ドイツ (DE)		(71)出願人 390039413 シーメンス アクチエンゲゼルシヤフト SIEMENS AKTIENGESEL LSCHAFT ドイツ連邦共和国 ベルリン 及び ミュ ンヘン (番地なし) (72)発明者 ツフオニミール ガブリーク ドイツ連邦共和国 8011 ツオルネデイン グ ヘルツオーク・ルードルフ・ヴェーク 25 (74)代理人 弁理士 富村 寮
			最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 反応室の洗浄方法

#### (57)【要約】

【目的】 特にシリコン基板上に層を析出及びエッチングする場合に使用される反応室をプラズマエッチングにより迅速かつ傷をつけないように洗浄する方法を提供する。

【構成】 酸化珪素又は窒化珪素からなる寄生層を洗浄するのにエッチングガス混合物を使用し、その主成分は少なくともフッ化炭素、特にCF4 及び/又はС2F6とし、これにできるだけ高いオゾン濃度を有するオゾン/酸素混合物を混和する。反応室内のエッチングガス混合物をRF範囲の励起周波数を有する極く僅かな出力のプラズマの点火により励起し、反応室の全表面を高いエッチング率で残渣を生じることなくエッチングする。

10

20

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 特にシリコン基板上に層を析出及びエッチングする場合に使用される反応室をプラズマエッチングにより迅速かつ傷をつけないように洗浄する方法において、

- a) 反応室の内部表面に寄生的に析出された酸化珪素 又は窒化珪素からなる層の洗浄にエッチングガス混合物 を使用し、
- b) その主成分として少なくともフッ化炭素、特にCF4及び/又はC2F6を使用し、
- c) このフッ化炭素にできるだけ高いオゾン濃度を有 するオゾン/酸素混合物(O3/O2)を混和し、
- d) 反応室内のエッチングガス混合物をRF範囲の励起周波数を有する極く僅かな出力のプラズマを点火することにより励起し、反応室内の全表面を高いエッチング率で残渣を生じることなくエッチングすることを特徴とする反応室の洗浄方法。

【請求項2】 特にシリコン基板上に層を析出及びエッチングする場合に使用される反応室をプラズマエッチングにより迅速かつ傷をつけないように洗浄する方法において、

- a) 反応室の内部表面に寄生的に析出された有機物残 渣、特にポリマーの洗浄にエッチングガス混合物として できるだけ高いオゾン濃度を有するオゾン/酸素混合物 (O3/O2)を使用し、
- b) 反応室内のエッチングガス混合物をRF範囲の励起周波数を有する極く僅かな出力のプラズマを点火することにより励起し、反応室内の全表面を高いエッチング率で残渣を生じることなくエッチングすることを特徴とする反応室の洗浄方法。

【請求項3】 5~20容量%のオゾン濃度を有するオゾン/酸素混合物を使用することを特徴とする請求項1 又は2記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、特にシリコン基板上の 層を析出及びエッチングする場合に使用される反応室を プラズマエッチングにより迅速かつ傷をつけないように 洗浄する方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】例えば素材のコーティング範囲の析出及びエッチングの際に必要とされる反応室の洗浄は特にシリコン基板からなる集積回路の製造のための一連の処理工程において特に重要性を増してきている。チップの集積密度が高まるにつれて効率の高い製造に適した洗浄工程に対する必要性も一段と顕著になってきている。その際特に問題になることはウェハの洗浄の他に、層の形成又は層をエッチングするために各製造工程で繰り返し使用される反応室の洗浄であり、この洗浄は遅くともシリコンウェハの一定の処理量後に行わなければならない。

反応室の内部表面は処理中に極めて不利な箇所まで被覆 又は汚染されてしまう。これらの寄生層は時間が経つに つれて処理工程を妨害し或は被覆すべき又はエッチング すべき材料を汚染することになる。この場合寄生層は有 機性ポリマー及び/又はシリコン酸化物及び窒化物から なる。析出及びエッチングの現状についてはウィドマン (D. Widmann) その他による「高密度集積回路 技術(Technologie hochintegr ierter Schaltungen)」Sprin ger出版、1988年、特に第3.1.1及び5.

2. 3並びに5. 3. 5章に記載されている。

【0003】上記の処理上における障害又は汚染は反応室の頻繁な洗浄を余儀なくする。このことは部材の摩耗を招き、補充及び予備部分の必要性を高め、作業員及び作業時間に関する保守上の出費を高め、またとりわけ処理量が少なくまた中断時間が多いことから製造上の損失を招く。これらの欠点は、反応室を開けて層及び被膜を機械的に除去する従来の洗浄方法の場合に特に発生する。同様に作業、運転及び廃棄物処理上の安全確保のため多大の出費を伴うことからフッ化水素蒸気を反応室に導入する公知の方法も欠点があることが判明している。この場合酸化物及び窒化物層は気相に変換されるが、部分的に表面処理されている装置部分の長時間耐性はフッ化水素の腐食性により損なわれる。

【0004】いずれにせよ今日では反応室は大抵プラズマを利用する析出又はエッチング用に設計されていることから、反応室の洗浄は現在一般にはプラズマ中で活性化されたエッチングガスを使用するインシトゥ乾式エッチング法により行われる。その際層を溶解するガスが反応室内に導入され、多くはそこで電極により作られたプラズマ中で活性化される。導入されたガスの種々の反応性成分は反応室の内部表面に異なる厚さに析出された残渣と反応してガス状生成物を形成するが、これは真空ポンプにより運び出される。

【0005】インシトゥ洗浄には現在CF4、C2F6 その他のようなフッ化炭素又はSF6、NF3その他のようなフッ素含有ガスが使用される。しかし後者は反応室の内側部分の表面品質を悪化させる原因となり、従って前述した欠点を惹起する。更にCF4 及びC2F6 によるエッチングは同時にポリマー析出を来すことが知られている。この洗浄中に生じる不所望のポリマー形成物は、とりわけ次の処理工程で析出される層とポリマー層との付着性が悪く、それにより分離し易い粒子がウェハに損傷を来すことにより、間接的に不利な作用を生じる。

【0006】ポリマー形成物はエッチングガスに酸素(O2)を添加することにより減少させることはできるが、反応室を開けて機械的洗浄を行わなければ洗浄効果は大抵は不満足なものとなる。特に問題になることは、有機性残渣のO2プラズマエッチングが比較的級慢なエ

50

40

3

程であり、本来の被覆時間又はエッチング時間の数倍を 要し、従って著しく長い洗浄時間をもたらすことであ る。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の欠点を 改善した洗浄方法を提供することを課題とする。

#### [0008]

【課題を解決するための手段】この課題は冒頭に記載し た形式の方法において、

- a) 反応室の内部表面に寄生的に析出された酸化珪素 10 又は窒化珪素からなる層の洗浄にエッチングガス混合物 を使用し、
- b) その主成分として少なくともフッ化炭素、特にC F4及び/又はC2F6を使用し、
- c) このフッ化炭素にできるだけ高いオゾン濃度を有 するオゾン/酸素混合物(O3/O2)を混和し、
- d) 反応室内のエッチングガス混合物をRF範囲の励起周波数を有する極く僅かな出力のプラズマを点火することにより励起し、反応室内の全表面を高いエッチング率で残渣を生じることなくエッチングすることにより解決される。

【0009】本発明の課題はまた、酸化珪素又は窒化珪素を除去する必要のない場合は、

- a) 反応室の内部表面に寄生的に析出された有機物残 渣、特にポリマーの洗浄にエッチングガス混合物として できるだけ高いオゾン濃度を有するオゾン/酸素混合物 (O3/O2)を使用し、
- b) 反応室内のエッチングガス混合物をRF範囲の励 起周波数を有する極く僅かな出力のプラズマを点火する ことにより励起し、反応室内の全表面を高いエッチング\*30 C\*H\*Fz + O3/O2 → CO2

 $C_x H_y F_z$  +  $O_3/O_2$   $\rightarrow$   $C_0$  に基づき圧力 $100\sim5000$  Pa強で行うことができる。一般にオゾン濃度は有利なエッチング結果を得るには安全性の理由から選択された $O_2$  の20容量%の限度%

 $Si3N4 + 3CF4 O3 \rightarrow$  により行うこともできる。寄生酸化物層のエッチングは例えば以下の反応式:

SiO<sub>2</sub> + CF<sub>4</sub> O<sub>3</sub> → SiF<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> により行うことができる。両者の場合同様に100~5 000Pa強の圧力及び300~400℃の温度で実施 40

\* 率で残渣を生じることなくエッチングすることによって も解決される。

[0010]

【実施例】本発明の他の詳細及び利点を実施例に基づき 以下に詳述する。その際本発明では有利には5~20容 量%のオゾン濃度を使用する。

【〇〇11】オゾンをフッ化炭素と自発的に反応させる ことにより局部的に極めて多くの反応性フッ素が遊離す るが、これは酸化珪素又は窒化珪素のエッチング率を著 しく上昇させる。同時に新たなポリマーの形成は完全に 阻止される。それというのもポリマーは直接表面でオゾ ンにより攻撃され、極めて迅速にガス状生成物に変換さ れるからである。従って本発明による洗浄は残渣を生じ ずまた同時に高いエッチング率で行われ、洗浄時間は短 く、同時に材料を痛めない。オゾンは酸素についてもフ ッ化炭素についてもエッチング活性度を髙めることか ら、洗浄工程で必要とされるプラズマの出力を減少させ ることができる。また加速電圧又は励起周波数をほぼ数 k Hz~約100MHzの範囲内に比較的低くすること ができる。従ってエッチングを行うエッチングガス粒子 の運動エネルギーは僅かであり、それにより反応室の表 面、特に電極をスパッタリング又はイオン衝撃により損 傷することは少ない。

【0012】別の利点は、オゾンと反応室の金属製の有利にはアルミニウムからなる内部表面との反応によりこの表面が不動態化し、その結果エッチングガスによる新たな攻撃に対して良好に耐え得ることにより得られる。

【0013】本発明によれば有機性残渣の洗浄は例えば 次の反応式:

2 + H2O + HyCrFz

※の上方であってもよい。

【0014】例えばCVD被覆室内でSi3N4 のエッチングを例えば以下の反応式:

 $3 \, S \, i \, F_4 + 2 \, N_2 + 3 \, CO_2$ 

する。オゾンを使用することにより比較的高い圧力を使用することが可能である。この圧力は著しく局在化されたプラズマを点火させることができ、これは反応室の内部の敏感な部分を損傷する危険性を更に減少させる。

フロントページの続き

(72)発明者 アレクサンダー ゲシユワントナー ドイツ連邦共和国 8000 ミユンヘン 21 エルゼンハイマーシュトラーセ 18 (72)発明者 オスワルト シユピントラー ドイツ連邦共和国 8011 フアーターシユ テツテン ロルチングシユトラーセ 16